



TITLE:

遷移金属錯体の構造探索

AUTHOR(S):

竹内, 勝彦

CITATION:

竹内, 勝彦. 遷移金属錯体の構造探索. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2017, 2016: 13-13

ISSUE DATE:

2017-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/227946>

RIGHT:

遷移金属錯体の構造探索

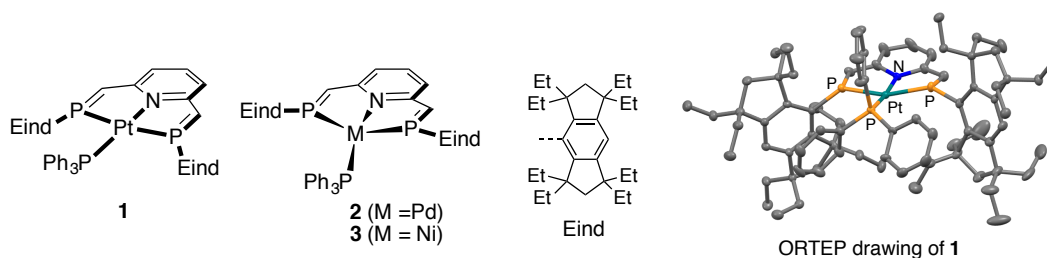
Investigation into the structures of organometallic compounds

京都大学 化学研究所 錯体触媒変換化学研究領域

竹内 勝彦

研究成果概要

四配位 d^{10} 錯体は四面体形構造をとる。これは錯体化学のいわば常識であり、すべての d 軌道が占有された状態において配位子場による幾何構造の安定化は起こらず、配位子間の立体反発を緩和できる錯体構造が有利になるためと説明される。これに対して、我々は、ピリジンを経典とする PNP ピンサー型ホスファルケン配位子(Eind₂-BPEP)を用いて平面正方形構造を有する Pt(0) 錯体を合成できることを見出した。たとえば、[Pt(PPh₃)(Eind₂-BPEP)] (**1**)の Pt 周りの結合角の和は $\Sigma(\text{Pt}) = 358.6^\circ$ であり、高い平面性を有していた。一方、同じ配位子をもつ Pd および Ni 錯体(**2**, **3**)は、 d^{10} ピンサー錯体に一般的な、歪んだ四面体形構造($\Sigma(\text{M}) = 369.8, 369.6^\circ$)であった。これらの構造の違いを理解するため、DFT 計算を用いて Pt 錯体 **1** と Pd 錯体 **2** の電子構造を解析した。その結果、中心金属の d 軌道と s 軌道の占有率に差が認められ、Pt の $5d$ 軌道の占有率が明らかに低下していることが分かった [Pt: $6s(0.62) + 5d(9.15)$; Pd: $5s(0.39) + 4d(9.37)$]。これは、重い原子核をもつ Pt に相対論効果に基づく強い s - d 混成が発現するためである。その結果、Pt 錯体では配位子との結合に d 軌道($d_{x^2-y^2}$)の寄与が大きくなり、この軌道の対称性を反映して平面四角形構造が有利になると理解される。錯体 **1** は HOMO/LUMO ギャップが極めて小さく、また高い平面性を有することから、配位高分子などへの応用が期待される。



発表論文(謝辞なし)

“A Square Planar Complex of Platinum(0)” Katsuhiko Takeuchi, Hiro-omi Taguchi, Ippei Tanigawa, Shota Tsujimoto, Tsukasa Matsuo, Hiromasa Tanaka, Kazunari Yoshizawa, and Fumiyuki Ozawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15347-15350.